

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(3)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/30, C08K 5/17, D04H 1/64, D06M 15/263, D06N 3/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31036 =EP 882 074 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. August 1997 (28.08.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00770		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1997 (19.02.97)		Veröffentlicht	
(30) Prioritätsdaten: 196 06 394.9 21. Februar 1996 (21.02.96) DE		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). WEBER, Manfred [DE/DE]; Tannhäuserring 79, D-68199 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: FORMALDEHYDE-FREE AQUEOUS BINDERS

(54) Bezeichnung: FORMALDEHYDFREIE, WÄSSRIGE BINDEMittel

(57) Abstract

Formaldehyde-free aqueous binders containing: A) a polymer consisting of 5 to 100 wt% of an ethylenically unsaturated acid anhydride or an ethylenically unsaturated dicarboxylic acid, the carboxylic acid groups of which can form an anhydride group, and B) an alkanol amine with at least two hydroxyl groups.

(57) Zusammenfassung

Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel, enthaltend: A) ein Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft formaldehydfreie, wässrige Bindemittel, enthaltend

10 A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und

15 B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei das wässrige Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) + B), eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.

20 Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Bindemittel als Beschichtungsmittel, Imprägnierungsmittel und Bindemittel für Faservliese.

Die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden, sog. Faservliesen, erfolgt zum Beispiel rein mechanisch durch Vernadelung oder Wasserstrahlverfestigung eines naß- oder luftgelegten Vlieses oder durch chemische Verfestigung der Vliese mit einem polymeren Bindemittel. Die Bindemittelapplikation erfolgt in der Regel durch Imprägnieren, Sprühen oder Beschichten. Zur Erhöhung der Naß- und Wärmestandfestigkeit der Vliese werden vielfach Bindemittel, welche Formaldehyd abspaltende Vernetzer enthalten, eingesetzt. Zur Vermeidung von Formaldehydemissionen ist der Fachmann bestrebt, Alternativen zu den bisher bekannten Bindemitteln zur Verfügung zu stellen.

35

Aus der US 4 076 917 sind Bindemittel bekannt, welche carbonsäure- oder anhydridhaltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Das molare Verhältnis von Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen beträgt bevorzugt 1:1. Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide. Ein entsprechendes Bindemittel ist aus US-A 5 340 868 bekannt.

Aus der EP 445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien, wie z.B. Glasfasern bekannt, in denen Mischungen aus hochmolekularen Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren. Als hochmolekulare Polycarbonsäuren werden Polyacrylsäure, Copolymeren aus Methyl-

methacrylat/n-Butylacrylat/Methacrylsäure und aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure beschrieben. Als mehrwertige Alkohole bzw. Alkanolamine werden 2-Hydroxymethylbutandiol-1,4-, Trimethylolpropan, Glycerin, Poly(methylmethacrylat-co-Hydroxypropylacrylat), Diethanolamin und Triethanolamin eingesetzt. Maleinsäure wird als ein mögliches Comonomer zur Herstellung der hochmolekularen Polycarbonsäuren genannt.

Aus EP 583 086 sind formaldehydfreie, wäffrige Bindemittel zur 10 Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Diese Bindemittel benötigen einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls 15 auch Anhydridgruppen. Verwendung findet insbesondere Polyacrylsäure, auch Copolymeren von Acrylsäure mit Maleinsäure-anhydrid werden genannt. Das Bindemittel enthält weiterhin ein Polyol, z.B. Glycerin, Bis-[N,N-di(β-hydroxyethyl)adipamid, Pentaerythrit, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Glukonsäure, β-D-20 Lactose, Sucrose, Polyvinylalkohol, Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, Triethanolamin, Tris(hydroxymethylamino)methan und Diethanolamin. Es wird darauf hingewiesen, daß auf die Anwesenheit eines phosphorhaltigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol 25 eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden die β-Hydroxyalkylamide genannt.

In der EP-A 651 088 werden entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefasern beschrieben. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger. 30

Aus der DE 4 408 688 sind formaldehydfreie Bindemittel für faserförmige Flächengebilde bekannt. Als Bindemittel wird eine Mischung aus einer Polycarbonsäure und aromatischen oder cycloaliphatischen Polyolen eingesetzt. Trotz einer sehr hohen Trocknungstemperatur (230°C) werden mit diesem Bindemittel auf Glasfaservliesen nur geringe Naßreißfestigkeiten erzielt. 35

Neben bereits bekannten formaldehydfreien Bindemitteln besteht 40 der Wunsch nach weiteren formaldehydfreien Bindemitteln. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man bestrebt, die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden bei möglichst niedrigen Temperaturen in einer möglichst kurzen Zeit durchzuführen und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften zu erhalten. Geeignete Bindemittel 45 sollen weder an sich toxisch bedenkllich sein, noch bei ihrer Verwendung toxische oder umweltschädliche Reaktionsprodukte ergeben.

Weiterhin sollen geeignete Bindemittel möglichst aus leicht zugänglichen und preiswerten Komponenten bestehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, solche Bindemittel 5 zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die oben beschriebenen Bindemittel sowie ihre Verwendung als oder in Beschichtungsmitteln, Imprägnierungsmitteln sowie als Bindemittel für Faservliese, insbesondere Glasfa- 10 servliese, gefunden.

Das erfindungsgemäße wässrige Bindemittel enthält ein Polymerisat A), welches zu 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% aus einem ethylenisch 15 ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, aufgebaut ist (im folgenden Monomere a) genannt).

Als Säureanhydride sind Dicarbonsäureanhydride bevorzugt. Geeig- 20 nete ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind im allgemeinen solche mit Carbonsäuregruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Carbonsäuregruppen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

Als Monomere a) werden bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäure- 25 anhydrid, Itaconsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, deren Alkali- und Ammoniumsalze oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid.

30 Neben Monomeren a) kann das Polymerisat noch Monomere b) enthalten.

Als Monomere b) können beispielsweise eingesetzt werden:

35 Monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, (Monomere b₁), wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäurehalbester wie Maleinsäuremonomethylester, deren Mischungen bzw. deren Alkali- und Ammoniumsalze.

40 Lineare 1-Olefine, verzweigtkettige 1-Olefine oder cyclische Olefine (Monomere b₂), wie z.B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Tri-methyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Tri- 45 methyl-2-penten, C₈-C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂-C₁₄-Olefin, Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₀-C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z.B.

Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie z.B. Polyisobuten.

5 Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann (Monomere b₃), wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Iso-
10 butylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen.

15 20 Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide (Monomere b₄), wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid.

25 20 Sulfogruppenhaltige Monomere (Monomere b₅), wie z.B. Allylsulfinsäure, Methallylsulfinsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfinsäure, Allyloxybenzolsulfinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfinsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen.

30 25 C₁- bis C₈-Alkylester oder C₁- bis C₄-Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure (Monomere b₆), wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Maleinsäuredibutylester,
35 30 Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol bzw. deren Mischungen.

40 35 Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte (Monomere b₇), wie z.B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid.

Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren (Monomere b₉), wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylnonoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinylpalmitat, Vinylstearat, Vinyl-5 laurat.

Als weitere Monomere b₉ seien noch genannt:

N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, Styrol, α -Methyl-10 styrol, 3-Methylstyrol, Butadien, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methyl-imidazolin, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, Allylalkohol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein und Vinyl-15 carbazol bzw. Mischungen davon.

Das Polymerisat kann neben Monomeren a) noch 0 bis 95 Gew.-% Monomere b enthalten. Bevorzugt enthält das Polymerisat neben Monomeren a) noch Monomere b in Mengen von 50 bis 95, besonders bevorzugt von 60 bis 90 Gew.-%.

Bevorzugte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Cyclopenten, Methylvinylether, Ethylvinylether, Acrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 25 Vinylacetat, Styrol, Butadien, Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Acrylamid, Styrol und Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

30 Ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylamid bzw. Mischungen davon.

Die Polymerivate können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, 35 Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol, α -Xylol, p-Xy-40 lol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykol-45

derivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäuremethyl ster, Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder 5 Verdünnungsmittel Wasser gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekulargewichte z.B. von 800 bis 5 000 000, insbesondere von 1 000 bis 1 000 000 einstellen. Bevorzugt liegen die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w über 15.000. Besonders bevorzugt sind 15 gewichtsmittlere Molekulargewichte von 15 000 bis 600 000. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (ausführliche Beschreibung in Beispielen).

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale 20 bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden 25 Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid, Dilauroylperoxid, Methylthiylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetoneperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butyl-perbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoyl-azo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure).

40 Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wäbrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiatoren z.B. reduzierend wirkenden 5 Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxidisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der 10 peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiatoren beträgt 30:1 bis 0,05:1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salze sind z.B. Eisen-II-sulfat, 15 Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid. Bezogen auf Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1 000 ppm eingesetzt. So 20 kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können 25 in Kombination mit den obengenannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an 30 Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen hier üblicherweise etwa 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die 35 Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende 40 Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

Um Polymerivate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler 45 verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-

Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁- bis C₄-Aldehyd, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen 5 in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit benzylischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekulargewichtes 10 durch Kettenübertragung.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren 15 ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, 1,2-Propylenglycoldiacrylat, 1,2-Propylenglycoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, 20 Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldiacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropan-25 triacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9 000. Polyethylenglykole bzw. Polypropylenglykole, die für die Herstellung der Diacrylate oder 30 Dimethacrylate verwendet werden, haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von jeweils 400 bis 2 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Block-copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die 35 Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldi-40 acrylat und/oder Tetraethylenglycoldimethacrylat.

Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, 45 Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylmethacrylamid, Divinyl-

benzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetra-vinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z.B. Tegomere® der Th. Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden 5 Monomere, eingesetzt.

Wird nach der Methode der Emulsions-, Fällungs-, Suspensions- oder Dispersionspolymerisation gearbeitet, so kann es vorteilhaft sein, die Polymertröpfchen bzw. Polymerteilchen durch grenz-10 flächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyl-benzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fett-15 alkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenol-ethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate, Alkanolamidethoxilate, Fettaminethoxilate, EO/PO-Blockcopolymere und Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. ampho-20 tere Emulgatoren werden beispielsweise verwendet: Quaternisierte Aminalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfbetaine.

Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus 25 Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinyl-alkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Poly-vinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Ma-30 leinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE 2 501 123 beschrieben sind.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, 35 eingesetzt.

Wird in wässriger Lösung oder Verdünnung polymerisiert, so können die Monomere vor oder während der Polymerisation ganz oder teilweise durch Basen neutralisiert werden. Als Basen kommen bei-40 spielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Natrium-hydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat; Ammoniak; primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Ethylamin, Propylamin, Monoisopropylamin, Monobutylamin, Hexylamin, Ethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propyla-45 min, Tributylamin, Triethanolamin, Dimethoxyethylamin, 2-

10

Ethoxyethylamin, 3-Ethoxypropylamin, Dimethylethanolamin, Diisopropanolamin oder Morpholin in Frage.

Weiterhin können auch mehrbasische Amine zur Neutralisation eingesetzt werden, wie z.B. Ethylendiamin, 2-Diethylaminethylamin, 2,3-Diaminopropan, 1,2-Propylenediamin, Dimethylaminopropylamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyethylenimin oder Polyvinylamin.

10 Vorzugsweise werden zur partiellen oder vollständigen Neutralisation der ethylenischen ungesättigten Carbonsäuren vor oder während der Polymerisation Ammoniak, Triethanolamin und Diethanolamin eingesetzt.

15 Besonders bevorzugt werden die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren vor und während der Polymerisation nicht neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen vom Alkanolamin B), zugesetzt. Die Durchführung der Polymerisation kann nach einer Vielzahl von Varianten 20 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Üblicherweise legt man einen Teil der Monomeren gegebenenfalls in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Emulgators, eines Schutzkolloids oder weiterer Hilfsstoffe vor, inertisiert, und erhöht die 25 Temperatur bis zum Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur. Es kann allerdings auch lediglich ein geeignetes Verdünnungsmittel vorgelegt sein. Innerhalb eines definierten Zeitraumes werden der Radikalinitiator, weitere Monomere und sonstige Hilfsstoffe, wie z.B. Regler oder Vernetzer jeweils gegebenenfalls in einem Verdünnungsmittel zudosiert. Die Zulaufzeiten 30 können unterschiedlich lang gewählt werden. Beispielsweise kann man für den Initiatorzulauf eine längere Zulaufzeit wählen als für den Monomerzulauf.

35 Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.

40 Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampfflüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, 45 um so zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das

11

Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozeß abgetrennt werden.

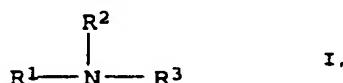
Bevorzugt liegen die Polymerisate A) in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 5 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-% vor.

Polymerisat A) kann auch durch Ppropfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäure-10 anhydrid enthaltenden Monomermischung auf eine Ppropfgrundlage erhalten werden. Geeignete Ppropfgrundlagen sind beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolyglykolether. Solche Ppropfpolymerisate sind beispielsweise in DE 4 003 172 und EP 116 930 beschrieben.

15

Als Komponente B) werden Alkanolamine mit mindestens zwei OH-Gruppen eingesetzt. Bevorzugt sind Alkanolamine der Formel

20



in der R¹ für ein H-Atom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine 25 C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe steht und R² und R³ für eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe stehen.

Besonders bevorzugt stehen R² und R³ unabhängig voneinander für eine C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe und R¹ für ein H-Atom, eine 30 C₁-C₅-Alkylgruppe oder eine C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe.

Als Verbindungen der Formel I seien z.B. Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin genannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen formaldehydfreien Bindemittel werden das Polymerisat A) und das Alkanolamin B) bevorzugt in einem solchen Verhältnis zueinander eingesetzt, daß das Mol-40 verhältnis von Carboxylgruppen der Komponente A) und der Hydroxylgruppen der Komponente B) 20:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1,7:1 beträgt (die Anhydridgruppen werden hierbei als 2 Carboxylgruppen berechnet).

12

Die Herstellung der erfindungsgemäßen formaldehydfreien, wässrigen Bindemittel erfolgt z.B. einfach durch Zugabe des Alkanolamins zur wässrigen Dispersion oder Lösung der Polymerisate A).

5 Die erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) + B) eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers. Phosphor enthaltende Reaktionsbeschleuniger sind in US 651 088 und US 583 086 genannt. Es handelt sich dabei insbesondere um Alkalimetallhypophosphate, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Polymere dieser Salze und Säuren.

15 15 Die erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten vorzugsweise keine Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger bzw. keine zur Reaktionsbeschleunigung wirksame Mengen einer Phosphor enthaltenden Verbindung. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können einen Veresterungskatalysator enthalten, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können als Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können einziger Bestandteil der Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel sein. Die Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel können jedoch auch noch weitere für die jeweils beabsichtigte Verwendung geeignete Zusatzstoffe enthalten. In Betracht kommen z.B. Farbstoffe, Pigmente, Biozide, Plastifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Haftverbesserer, Reduktionsmittel und Umesterungskatalysatoren.

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

Nach Abschluß der Härtung werden die gehärteten Filme 48 Stunden in Wasser bei 23°C gelagert. Lösliche Anteile verbleiben dabei im Wasser. Der Film wird dann bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht entspricht dem Gelgehalt, der Gelgehalt wird berechnet in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht vor Abtrennen der löslichen Anteile. Gewichtskonstanz ist erreicht, wenn die Gewichtsabnahme über einen Zeitraum von 3 Stunden weniger als 0,5 insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Bindemittel als Bindemittel für Faservliese. Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und ins-
5 besondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z.B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Miner-
al-, PVC- oder Glasfasern genannt.

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können
10 die erfindungsgemäßen Bindemittel z. B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleit-
mittel, BenetzungsmitTEL.

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese
15 (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, werden durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d.h. verfestigt.

Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Polymerisat A (fest) von 10:1 bis 1:1,
20 besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1 auf das Rohfaservlies z.B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

Das erfindungsgemäße Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wäßrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-% Wasser
25 verwendet.

Nach dem Aufbringen des erfindungsgemäßen Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100 bis 400, insbesondere 130 bis 280°C, ganz besonders bevor-
30 zugt 130 bis 230°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im trockenen und nassen Zustand auf. Eine Vergilbung des gebundenen
35 Faservlieses nach der Trocknung ist nicht bzw. kaum zu beobachten. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen
40 sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z.B. aus PVC. PVC-Fußbodenbeläge, die unter Verwendung von mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln verfestigten Glasfaser-
vliesen und PVC-Plastisolen hergestellt wurden, weisen eine nur
45 geringe Vergilbungsneigung auf.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faservliese im allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können auch in Abmischung mit 5 weiteren Bindemitteln, wie z.B. formaldehyd-enthaltenden Bindemitteln wie Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können weiterhin als Bindemittel 10 für Dämmstoffe aus den oben genannten Fasern, insbesondere anorganischen Fasern wie Mineralfasern und Glasfasern verwendet werden.

Die in der Praxis bisher üblichen Bindemittel auf Basis von 15 Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharzen haben den Nachteil, daß sich bei der Herstellung der Dämmstoffe nicht unerhebliche Mengen Phenol, Formaldehyd sowie niedermolekulare Kondensationsprodukte davon verflüchtigen. Die Zurückhaltung dieser umweltschädlichen Stoffe ist mit großem Aufwand verbunden. Weiterhin kann es zur 20 Freisetzung von Formaldehyd aus den fertigen Dämmstoffprodukten kommen, was insbesondere bei einer Verwendung in Wohngebäuden unerwünscht ist.

Fasern für Dämmstoffe werden technisch in großem Umfang durch 25 Verspinnen von Schmelzen der entsprechenden mineralischen Rohstoffe hergestellt (siehe z.B. EP 567 480).

Die wässrige Bindemittel-Lösung wird bei der Herstellung von Dämmstoffen vorzugsweise schon auf die frisch hergestellten, noch 30 heißen Fasern aufgesprührt. Das Wasser verdampft überwiegend und das Harz bleibt im wesentlichen unausgehärtet als viskoses "high-solid" Material auf den Fasern haften. Aus den Fasern werden so bindemittelhaltige Fasermatten hergestellt und diese von geeigneten Förderbändern durch einen Härtungsofen weitertransportiert. 35 Dort härtet das Harz bei Ofentemperaturen von ca. 150 bis 350°C zu einer steifen, duroplastischen Matrix aus. Nach dem Härtungsofen werden die Dämmstoffmatten in geeigneter Weise konfektioniert, d.h. in eine für den Endanwender geeignete Form zugeschnitten.

40 Die Bindemittel können in der Praxis der Dämmstoffherstellung übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele dafür sind Hydrophobierungsmittel wie z.B. Silikonöle, Alkoxyxsilane wie z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan als Kupplungssagens, lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbindemittel sowie Benutzungshilfsmittel.

15

Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser zwischen 0,5 und 20 μm und eine Länge zwischen 0,5 und 10 cm.

5 Übliche Anwendungsformen der Dämmstoffe sind rechteckige oder dreieckige Dämmstoffplatten sowie aufgerollte Dämmstoffbahnen. Die Dicke und Dichte der Dämmstoffe kann in weiten Grenzen variiert werden, wodurch sich Produkte mit der gewünschten Isolationswirkung herstellen lassen. Übliche Dicken liegen zwischen 1 10 und 20 cm, übliche Dichten im Bereich zwischen 20 und 300 kg/m^3 . Die Isolierwirkung wird die durch die thermische Leitfähigkeit Lambda (in $\text{mW/m}^\circ\text{K}$) charakterisiert. Die Dämmplatten haben eine hohe Trocken- und Naßfestigkeit.

15 Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich auch zur Herstellung von Topfreinigern bzw. Topfkratzern auf Basis von gebundenen Faservliesen. Als Fasern kommen natürliche Fasern und synthetische Fasern, insbesondere auf Mineralfasern oder Glasfasern in Betracht. Im Falle der Topfreiniger bzw. -kratzer erfolgt die 20 Verfestigung der Faservliese bevorzugt im Sprühverfahren.

Beispiele**Herstellung der wässrigen Bindemittel**

25 Die Polymerisatlösungen wurden gemäß Tabelle 1 in der jeweils angegebenen Menge mit der angegebenen Menge Triethanolamin (TEA) gemischt. Angegeben ist auch der Feststoffgehalt des Bindemittels, der pH-Wert und die Viskosität.

30

35

40

45

Tabelle 1

5	Bindemittel	Polymerisat [g]	TEA [g]	Feststoff- gehalt [%]	pH	Visko- sität [mPas]
10	A	882.0 Cop. AS/MS ¹ 80:20	117,2	49,4	2,9	7 100
15	B	875.0 Cop. AS/MS ² 85:15	125,0	46,8	3,2	5 400
20	C	882.0 Cop. AS/MS ³ 75:25	118,0	49,4	2,9	3 700
25	D	891.9 Cop. AS/MS ⁴ 90:10	108,1	45,1	3,3	4 900
30	E	894.8 Cop. AS/MS ⁵ 70:30	105,2	44,0	2,8	2 800
35	F	884.3 Cop. AS/MS ⁶ 60:40	115,7	48,5	2,3	800
40	G	881.5 Cop. AS/MS ⁷ 80:20	118,5	50,8	3,0	2 400
45	H	880.1 Cop. AS/MS ⁸ 70:30	119,9	50,2	2,9	900
50	I	886.7 Cop. AS/MS ⁹ 60:40	113,3	46,4	2,5	440
55	K	928.2 EMA ¹⁰	71,8	29,9	3,3	10 800
60	L	925.3 MSA/V1 ¹¹	74,7	30,8	3,2	14 200
65	M	924.7 Cop. AS/MS ¹² 70:30	75,3	43,7	3,7	2 700
70	N	891.2 Cop. AS/MS ¹³ 70:30	108,8	45,4	2,9	2 400
75	O	860.3 Cop. AS/MS ¹⁴ 70:30	139,7	47,5	2,4	2 300
80	P	905.0 Poly-AS ¹⁵	95,0	40,4	3,5	2 100
85	Q	928.2 Cop. MAS/AS ¹⁶	71,8	29,9	3,0	280

Abkürzungen

40 AS: Acrylsäure
 EMA: Copolymer Ethylen/Maleinsäure
 FG: Feststoffgehalt
 MAS: Methacrylsäure
 MS: Maleinsäure
 M_w: gewichtsmittleres Molekulargewicht
 TEA: Triethanolamin
 V1: Methylvinylether

17

1: Copolymer Acrylsäure/Maleinsäure 80:20 Gew.-%, M_w 160 000, polymerisiert bei 110°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator, entsprechend EP 75 820. FG: 44,5 %, pH: 0,8

2: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 40,5 %, pH: 1,1,

5 M_w : 240 000

3: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 44,6 %, pH: 0,7, M_w : 90 000

4: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 40,4 %, pH: 1,1, M_w : 205 000

10 5: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 39,2 %, pH: 2,7, M_w : 84 000

6: Herstellung analog Copolymer 1, M_w : FG: 43,6 %, pH: 1,0, M_w : 25 000

15 7: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator entsprechend EP 75 820. FG: 44,8 %, pH: 0,8, M_w : 80 000

8: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator entsprechend EP 75 820. FG: 45,4 %, pH: 1,4, M_w : 27 000

20 9: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator entsprechend EP 75 820. FG: 42,6 %, pH: 0,7, M_w : 15 000

10: M_w : 820.000, FG: 21,6, pH: 4,6

11: M_w : 1000.000, FG: 23,5, pH: 5,1

25 12: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w : 80 000

13: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w : 80 000

14: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5,

30 M_w : 80 000

15: Polyacrylsäure, M_w : 100.000, FG: 35,0 %, pH: 1,0, zum Vergleich

16: Copolymer Acrylsäure/Methacrylsäure 30:70 Gew.-%, M_w : 22.000, FG: 25,8 %, pH: 1,4. zum Vergleich.

35

Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes:
 Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit wäßrigen Elutionsmitteln. Die Kalibrierung erfolgte mit einer breit verteilten 40 Na-Polyacrylat-Mischung, deren integrale Molekulargewichtsverteilungskurve durch GPC-Laserlichtstreuung bestimmt worden war, nach dem Kalibrierverfahren von M.J.R. Cantow et al. (J. Polym. Sci., A-1, 5 (1967) 1391-1394), allerdings ohne die dort vorgeschlagene Konzentrationskorrektur. Als Elutionsmittel wurde eine 45 wäßrige Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)-Pufferlösung (0,08 molar) eingesetzt. Die Chromatographiesäulen waren mit TSK PW-XL 3000 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosoHaas) als stationäre Phase

18

beladen. Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer eingesetzt.

Bestimmung des Feststoffgehaltes:

5 In ein Alu-Schälchen werden eine definierte Menge der Probe eingewogen (Einwaage). Die Probe wird im Trockenschrank bei 50°C 72 Stunden getrocknet. Danach wird erneut die Masse der Probe bestimmt (Auswaage). Der prozentuale Feststoffgehalt FG errechnet sich wie folgt: FG = Auswaage x 100/Einwaage [%].

10

Bestimmung der Viskosität:

Die Lösungsviskosität wurde mit einem LVF Viskosimeter der Fa. Brookfield bestimmt. Die Proben wurden zuvor auf 23°C temperiert.

15

Anwendungstechnische Prüfungen

Glasfaservliese

20 Die Bindemittellösungen A bis Q wurden mit Wasser auf einen Gesamtfeststoffanteil von 15 Gew.-% verdünnt und in eine Imprägnierwanne gefüllt. Als Rohvlies wurden mit Melaminformaldehyd-Harzen leicht vorgebundene Glasfaservliese (ca. 7 % Bindemittel-auftrag, Flächengewicht ca. 50 g/m²) im Format 26,5 x 32,5 cm

25 verwendet. Nach 2 x 20 sec. Eintauchen in die Imprägnierflotte wurde der Überschuß an Bindemittel bis zum Erreichen eines Bindemittelanteiles von 20 % (bezogen auf das Gesamtgewicht) abgesaugt und das imprägnierte Glasvlies in einem Mathis-Ofen eine vorgegebene Zeit (t) bei der eingestellten Temperatur (T) (s. Tabelle 2)

30 getrocknet. Aus dem Glasfaserbogen wurden 50 mm breite Streifen abgeschnitten und in einer Zugprüfmaschine mit 50 mm/min bis zum Reißen gedehnt (Reißkraft, RK, trocken). Die Temperatur des Faserlieses ist in Tabelle 2 angegeben. Entsprechende Prüfstreifen wurden zur Messung der Naßfestigkeit vor Prüfung 15 min in Wasser

35 bei 25 bzw. 80°C gelegt und im feuchten Zustand bei der angegebenen Temperatur gerissen (RK, naß). Die Ergebnisse der Messungen (Mittelwert von 5 Prüfkörpern) sind in Newton (N) angegeben und beziehen sich auf 50 mm Prüfstreifenbreite.

40 Zur Ermittlung des Kochverlustes (KV) wurde die Abnahme des Vliesgewichtes nach 15 min Auskochen in destilliertem Wasser bestimmt.

Die Vergilbung wurde qualitativ beurteilt.

45

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

19

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Bindemittel	Trocknungstemp. [°C]	Trocknungs- dauer [sec.]	RK, trocken bei 25°C [N]	RK, naß bei 25°C [N]	RK, naß bei 80°C [N]	RK, trocken bei 180°C [N]	KV [%]	Vergilbung
17	A	180	25	188	78	45	143	3,9	keine
18	A	180	30	184	88	46	139	2,5	keine
19	A	180	60	207	165	89	159	1,4	keine
20	A	180	90	210	176	114	130	1,1	keine
21	A	180	120	202	186	130	154	0,5	keine
22	B	180	120	197	187	119	153	1,1	keine
23	C	180	120	189	180	125	157	0,8	keine
24	D	180	120	202	168	122	152	0,9	keine
25	E	180	120	205	185	135	149	1,5	keine
26	F	180	120	188	184	127	139	1,9	keine
27	G	180	120	207	168	116	160	1,2	keine
28	G	200	120	181	181	140	146	0,6	ja
29	H	180	120	197	165	128	131	2,7	keine
30	H	200	120	198	175	145	129	0,8	ja
31	I	180	120	188	155	101	132	1,8	keine
32	K	180	120	220	186	130	150	0,5	keine

Bei- spiel- NR.	Binde- mittel	Trock- nungstemp. [°C]	Trock- nungs- dauer [sec.]	RK, trocken bei 25°C [N]	RK, naß bei 80°C [N]	RK, naß bei 180°C [N]	KV [%]	Vergilbung
33	L	180	120	223	194	74	142	1,3 ja
34	M	180	120	196	187	89	152	1,2 keine
35	N	180	120	195	194	132	146	1,4 keine
36	O	180	120	199	174	114	141	1,5 keine
37	P	180	120	191	108	62	127	2,6 keine
38	Q	180	20	147	61	48	158	16,0 keine
39	Q	180	30	145	63	46	166	17,0 keine
40	Q	180	60	162	88	61	162	2,8 keine
41	Q	180	90	170	105	74	161	1,5 keine
42	Q	180	120	176	126	80	156	2,0 keine
43	Q	200	120	187	167	144	158	1,3 ja

Beispiele 37 bis 43 zum Vergleich

Bestimmung des Gelgehalts

Bindemittel R:

5

150 g eines Copolymerisates aus 80AS/20 MS (Copolymerisat 1) und

30 g Triethanolamin wurden zusammengegeben.

10

Die Mischung wird in eine Silikonform gegossen und bei 50°C im Umluftofen getrocknet. Die Dicke des entstehenden Filmes liegt zwischen 0,5 und 1 mm.

15 Etwa 1 g des so hergestellten Filmes werden 15 min bei 130°C gehärtet. Der gehärtete Film wird 48 h in destilliertem Wasser bei 23°C gelagert.

Aus dem Gewicht des wassergelagerten Filmes nach Rücktrocknung bis zur Gewichtskonstanz im Verhältnis zum ursprünglichen Gewicht 20 des Filmes wird der Gelanteil berechnet als Verhältnis.

Gelanteil: 83 %

Dämmstoffe

25

Beispiel 44: Herstellung eines Prüfkörpers aus Basalt-Schmelzperlen mit Bindemittel R

300 g Basaltmehl-Schmelzperlen werden mit 30,6 g Bindemittel R 30 vermischt. Aus der Mischung wird ein Prüfkörper (Fischer-Riegel) mit den Abmessungen 17 x 2,3 x 2,3 cm geformt und 2 h bei 200°C ausgehärtet.

Ein so hergestellter Fischerriegel wird im trockenen Zustand bei 23°C im Dreipunktbiegeversuch geprüft. Bei diesem Biegeversuch 35 liegt der Prüfkörper auf 2 Punkten auf und in der Mitte wird eine Kraft ausgeübt, bis der Prüfkörper bricht (Biegefestigkeit \leq Kraft beim Brechen, bezogen auf die Querschnittsfläche).

Biegefestigkeit trocken: 740 N/mm²

40

Ein weiterer Fischer-Riegel wird eine Stunde in destilliertem Wasser bei 23°C gelagert. Bestimmt wird die Wasseraufnahme des Prüfkörpers und seine Biegefestigkeit im nassen Zustand bei 23°C.

22

Wasseraufnahme: 21,7 Gew.-%

Biegefestigkeit naß: 620 N/mm²

5 Beispiel 45: (zum Vergleich)

Beispiel 44 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß Bindemittel R gegen ein handelsübliches Phenol-Formaldehydharz (Kauresin® 259 Leim flüssig) ausgetauscht wurde

10 Biegefestigkeit trocken: 850 N/mm²

Wasseraufnahme: 22 Gew.-%

15 Biegefestigkeit naß: 690 N/mm²

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel, enthaltend

5 A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und

10 B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei das wässrige Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) + B), eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.

15 2. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel gemäß Anspruch 1, wobei das Bindemittel weniger als 0,3 Gew.-% eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.

20 3. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Bindemittel nach 15-minütiger Trocknung bei 130°C einen Gelgehalt größer 50 Gew.-% hat.

25 4. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymerat zu 5 bis 100 Gew.-% aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist.

30 5. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem Alkanolamin um eine Verbindung



handelt, in der R¹ für ein H-Atom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe steht und R² und R³ für eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe stehen.

40

6. Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem Alkanolamin um Triethanolamin handelt.

45

24

7. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Molverhältnis der Carboxylgruppen und Säureanhydridgruppen (1 Säureanhydridgruppe berechnet als 2 Carboxylgruppen) von A) zu den Hydroxylgruppen von B) 20:1 bis 1:1 beträgt.
8. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.
9. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel für Faservliese.
10. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel für Glasfaserliese.
11. Verfahren zur Herstellung von gebundenen Faservliesen, dadurch gekennzeichnet, daß Faservliese mit einem wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 beschichtet oder getränkt und anschließend getrocknet werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von gebundenen Glasfaservliesen.
13. Beschichtete oder imprägnierte Substrate, erhältlich durch Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
14. Gebundene Faservliese, erhältlich durch Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
15. Gebundene Glasfaservliese, erhältlich unter Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
16. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 als oder in Dachbahnen.
17. Dachbahnen, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
18. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 als oder in Dachbahnen.

25

19. Dachbahnen, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
20. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in Dämmmaterialien.
21. Dämmmaterialien, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
- 10 22. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in Dämmmaterialien.
23. Dämmmaterialien, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
- 15 24. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in Fußbodenbelägen.
25. Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
- 20 26. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in Fußbodenbelägen.
- 25 27. Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
28. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in PVC-Fußbodenbelägen.
- 30 29. PVC-Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
- 35 30. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in PVC-Fußbodenbelägen.
31. PVC-Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
- 40 32. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in oder als Topfreiniger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten nal Application No
PCT/EP 97/00770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 6 C08F8/30 C08K5/17 D04H1/64 D06M15/263 D06N3/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC 6 C08F C08K D06M D06N				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29 August 1984 cited in the application see page 9, line 33 - line 39; examples 4-22 ---	1		
X	DE 44 08 688 A (BASF AG) 21 September 1995 cited in the application see page 2, line 5 - line 6 see page 2, line 46 - line 59 ---	1,8,9		
X	EP 0 445 578 A (BASF AG) 11 September 1991 cited in the application see column 1, line 43 - column 2, line 6 see column 3, line 10 - line 28 ---	1,8,9		
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8 July 1971 see the whole document ---	1		
-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :				
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance				
E earlier document but published on or after the international filing date				
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)				
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means				
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone				
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.				
& document member of the same patent family				
1 Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
6 June 1997		23. 06. 97		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Heywood, C		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00770

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28 May 1975 see the whole document ---	1
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE S. A.) 5 October 1972 see examples 13,14,17 ---	1
X	US 3 857 803 A (SHENFELD R ET AL) 31 December 1974 see example 5 ---	1
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22 January 1953 see the whole document ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 220 (C-0717), 10 May 1990 & JP 02 051531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 21 February 1990, see abstract ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 180 (C-079), 19 November 1981 & JP 56 104905 A (NIPPON ZEON CO LTD; OTHERS: 01), 21 August 1981, see abstract ---	1
A	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R ET AL) 23 August 1994 cited in the application see claims ---	1,8,9
A	US 5 427 587 A (ARKENS CHARLES T ET AL) 27 June 1995 cited in the application see example 11 ---	1,9
A	EP 0 583 086 A (ROHM & HAAS) 16 February 1994 cited in the application see claims -----	1,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No
PCT/EP 97/00770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0116930 A	29-08-84	DE 3305637 A CA 1223883 A JP 59161407 A US 4559159 A	23-08-84 07-07-87 12-09-84 17-12-85
DE 4408688 A	21-09-95	CZ 9500596 A EP 0672720 A SK 33695 A US 5536766 A	15-11-95 20-09-95 11-10-95 16-07-96
EP 0445578 A	11-09-91	DE 4006644 A DE 4012947 A AT 113307 T CA 2037214 A DE 59103307 D	05-09-91 31-10-91 15-11-94 04-09-91 01-12-94
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A, B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
US 3857803 A	31-12-74	AU 6398273 A GB 1449940 A NL 7407556 A	03-07-75 15-09-76 09-12-74
DE 864151 C		NONE	
US 5340868 A	23-08-94	CA 2141865 A EP 0655988 A JP 7507607 T WO 9500452 A	05-01-95 07-06-95 24-08-95 05-01-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/00770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5427587 A	27-06-95	AU 7594694 A		11-05-95
		BR 9404180 A		27-06-95
		CA 2118298 A		23-04-95
		CN 1109931 A		11-10-95
		EP 0651088 A		03-05-95
		FI 944955 A		23-04-95
		JP 7189131 A		25-07-95
<hr/>				
EP 0583086 A	16-02-94	AU 667921 B		18-04-96
		AU 4212793 A		28-04-94
		BR 9303315 A		22-03-94
		CA 2101450 A		07-02-94
		CN 1083844 A		16-03-94
		CZ 9301592 A		16-03-94
		FI 933473 A		07-02-94
		HU 66516 A		28-12-94
		JP 6184285 A		05-07-94
		NZ 248215 A		26-09-95
		SK 82993 A		06-04-94
		ZA 9305397 A		07-02-94
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F8/30 C08K5/17 D04H1/64 D06M15/263 D06N3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C08K D06M D06N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29.August 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, Zeile 33 - Zeile 39; Beispiele 4-22 ---	1
X	DE 44 08 688 A (BASF AG) 21.September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 6 siehe Seite 2, Zeile 46 - Zeile 59 ---	1,8,9
X	EP 0 445 578 A (BASF AG) 11.September 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 2, Zeile 6 siehe Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 28 ---	1,8,9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1 6.Juni 1997	23.06.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Heywood, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8.Juli 1971 siehe das ganze Dokument ---	1
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28.Mai 1975 siehe das ganze Dokument ---	1
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE S. A.) 5.Oktober 1972 siehe Beispiele 13,14,17 ---	1
X	US 3 857 803 A (SHENFELD R ET AL) 31.Dezember 1974 siehe Beispiel 5 ---	1
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22.Januar 1953 siehe das ganze Dokument ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 220 (C-0717), 10.Mai 1990 & JP 02 051531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 21.Februar 1990, siehe Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 180 (C-079), 19.November 1981 & JP 56 104905 A (NIPPON ZEON CO LTD; OTHERS: 01), 21.August 1981, siehe Zusammenfassung ---	1
A	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R ET AL) 23.August 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,8,9
A	US 5 427 587 A (ARKENS CHARLES T ET AL) 27.Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 11 ---	1,9
A	EP 0 583 086 A (ROHM & HAAS) 16.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0116930 A	29-08-84	DE 3305637 A CA 1223883 A JP 59161407 A US 4559159 A	23-08-84 07-07-87 12-09-84 17-12-85
DE 4408688 A	21-09-95	CZ 9500596 A EP 0672720 A SK 33695 A US 5536766 A	15-11-95 20-09-95 11-10-95 16-07-96
EP 0445578 A	11-09-91	DE 4006644 A DE 4012947 A AT 113307 T CA 2037214 A DE 59103307 D	05-09-91 31-10-91 15-11-94 04-09-91 01-12-94
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A, B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
US 3857803 A	31-12-74	AU 6398273 A GB 1449940 A NL 7407556 A	03-07-75 15-09-76 09-12-74
DE 864151 C		KEINE	
US 5340868 A	23-08-94	CA 2141865 A EP 0655988 A JP 7507607 T WO 9500452 A	05-01-95 07-06-95 24-08-95 05-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5427587 A	27-06-95	AU 7594694 A BR 9404180 A CA 2118298 A CN 1109931 A EP 0651088 A FI 944955 A JP 7189131 A	11-05-95 27-06-95 23-04-95 11-10-95 03-05-95 23-04-95 25-07-95
EP 0583086 A	16-02-94	AU 667921 B AU 4212793 A BR 9303315 A CA 2101450 A CN 1083844 A CZ 9301592 A FI 933473 A HU 66516 A JP 6184285 A NZ 248215 A SK 82993 A ZA 9305397 A	18-04-96 28-04-94 22-03-94 07-02-94 16-03-94 16-03-94 07-02-94 28-12-94 05-07-94 26-09-95 06-04-94 07-02-94